

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319044

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl. C03C 27/12
B32B 17/10
// B32B 27/30

(21)Application number : 11-125946

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.05.1999

(72)Inventor : OBATA MASATOSHI

(54) INTERMEDIATE FILM FOR SANDWICH GLASS AND SANDWICH GLASS**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an intermediate film which excels in basic performance necessary for a sandwich glass film and excels in sound shieldability and moisture resistance by forming the sandwich glass film of at least two layers of laminated resin films consisting of two kinds of plasticized polyvinyl acetal resin films A and B.

SOLUTION: The resin film A consists of 100 pts.wt. polyvinyl acetal resin which is obtained by acetalizing polyvinyl alcohol(PVA) with 6 to 10C aldehyde and contains a vinyl acetate component at ≤ 4 mol% and 30 to 50 pts.wt. plasticizer. The sodium concentration thereof is ≤ 20 ppm. The resin film B is obtained by acetalizing the PVA with 3-4C aldehyde and the sodium concentration thereof is ≤ 15 ppm. The rest are the same as those of the resin A. Hot water of 40 to 60° C is added to the polyvinyl acetal resin and the resin is washed under stirring in order to remove the sodium salt therein. The intermediate film which has the excellent basic performance, such as good transparency, weatherability and adhesiveness, good penetration resistance and the difficulty in splashing of glass splinters at the time of breakage, has the excellent sound shieldability and moisture resistance and is capable of preventing the whitening of peripheral parts is thus obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-319044

(P2000-319044A)

(43)公開日 平成12年11月21日(2000.11.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 3 C 27/12		C 0 3 C 27/12	D 4 F 1 0 0
B 3 2 B 17/10		B 3 2 B 17/10	4 G 0 6 1
// B 3 2 B 27/30	1 0 2	27/30	1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平11-125946	(71)出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号
(22)出願日	平成11年 5 月 6 日(1999.5.6)	(72)発明者	小幡 真稔 滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	4F100 AG00C AG00D AH02H AK23A AK23B BA04 BA07 BA10C BA10D BA13 CA04A CA04B CA06 CA07 GB07 GB90 JD04 JH10 JN01C JN01D YY00A YY00B 4G061 AA04 AA10 AA11 BA01 BA02 CB03 CB18 CD18

(54)【発明の名称】 合わせガラス用中間膜及び合わせガラス

(57)【要約】

【課題】 遮音性及び耐湿性に優れた合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを提供する。

【解決手段】 この中間膜は、二種の可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜からなる少なくとも二層の積層樹脂膜であって、一方の樹脂膜は、ポリビニルアルコールを炭素数4～10のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が30モル%以下のポリビニルアセタール樹脂と可塑剤とからなり、且つ樹脂膜のナトリウム濃度は20ppm以下であり、他方の樹脂膜は、ポリビニルアルコールを炭素数3又は4のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が4モル%以下のポリビニルアセタール樹脂と可塑剤とからなり、且つ樹脂膜のナトリウム濃度は15ppm以下である。この中間膜を用いて常法により合わせガラスを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二種の可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜 A 及び B からなる少なくとも二層の積層樹脂膜であって、樹脂膜 A は、ポリビニルアルコールを炭素数 6～10 のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が 4 モル%以下のポリビニルアセタール樹脂

(a) 100 重量部と可塑剤 30～60 重量部とからなり、樹脂膜 B は、ポリビニルアルコールを炭素数 3 又は 4 のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が 4 モル%以下のポリビニルアセタール樹脂 (b) 100 重量部と可塑剤 30～60 重量部とからなる合わせガラス用中間膜において、

上記樹脂膜 A のナトリウム濃度は 20 ppm 以下であり、上記樹脂膜 B のナトリウム濃度は 15 ppm 以下であることを特徴とする合わせガラス用中間膜。

【請求項 2】 二種の可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜 C 及び D からなる少なくとも二層の積層樹脂膜であって、樹脂膜 C は、ポリビニルアルコールを炭素数 4～6 のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が 8～30 モル%のポリビニルアセタール樹脂 (c) と可塑剤とからなり、樹脂膜 D は、ポリビニルアルコールを炭素数 3 又は 4 のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が 4 モル%以下のポリビニルアセタール樹脂 (d) と可塑剤とからなる合わせガラス用中間膜において、

上記樹脂膜 C のナトリウム濃度は 20 ppm 以下であり、上記樹脂膜 D のナトリウム濃度は 15 ppm 以下であることを特徴とする合わせガラス用中間膜。

【請求項 3】 二種の可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜 E 及び F からなる少なくとも二層の積層樹脂膜であって、樹脂膜 E は、ポリビニルアルコールを炭素数 4～6 のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が 5～8 モル%のポリビニルアセタール樹脂 (e) 100 重量部と可塑剤 55～70 重量部とからなり、樹脂膜 F は、ポリビニルアルコールを炭素数 3 又は 4 のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が 4 モル%以下のポリビニルアセタール樹脂 (f) 100 重量部と可塑剤 25～55 重量部とからなる合わせガラス用中間膜において、

上記樹脂膜 E のナトリウム濃度は 20 ppm 以下であり、上記樹脂膜 F のナトリウム濃度は 15 ppm 以下であることを特徴とする合わせガラス用中間膜。

【請求項 4】 少なくとも二枚の透明なガラス板の間に、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の合わせガラス用中間膜が挟着されていることを特徴とする合わせガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特に遮音性及び耐湿性の優れた合わせガラス用中間膜及び合わせガラスに

関する。

【0002】

【従来の技術】 少なくとも二枚の透明なガラス板の間に、可塑化ポリビニルブチラール樹脂のような可塑化ポリビニルアセタール樹脂からなる中間膜を接着させた合わせガラスは、透明性や耐候性や接着性がよく、しかも耐貫通性がよく、破損時にガラス破片が飛散しにくい等の合わせガラスに必要な基本的性能を有し、例えば自動車や建築物の窓ガラスに広く使用されている。

【0003】 しかし、この種の合わせガラスは遮音性が劣る。特に周波数 2000 Hz 付近の中高音域において、コインシデンス効果によって音響透過損失量が低下して遮音性が低下する。コインシデンス効果とは、ガラスに音波が入射したとき、ガラスの剛性と慣性によってガラス面上を横波が伝導し、この横波と入射音とが共鳴し、音の透過が起こる現象である。遮音性に対する要求は最近ますます高まり、特に、建築用窓ガラスには、上記基本的性能が良好で安全性に優れているほか、優れた遮音性能を発揮するものが要求されている。

【0004】 このような遮音性合わせガラス用中間膜及び合わせガラスとして、二種の可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜 A 及び B からなる少なくとも二層の積層樹脂膜であって、樹脂膜 A は、ポリビニルアルコールを炭素数 6～10 のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が 4 モル%以下のポリビニルアセタール樹脂 (a) 100 重量部と可塑剤 30～60 重量部とからなり、樹脂膜 B は、ポリビニルアルコールを炭素数 3 又は 4 のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が 4 モル%以下のポリビニルアセタール樹脂 (b) 100 重量部と可塑剤 30～60 重量部とからなる合わせガラス用中間膜を用いた合わせガラスが知られている（特開平 4-254444 号公報及び特開平 5-310449 号公報参照）。

【0005】 また、二種の可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜 C 及び D からなる少なくとも二層の積層樹脂膜であって、樹脂膜 C は、ポリビニルアルコールを炭素数 4～6 のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が 8～30 モル%のポリビニルアセタール樹脂 (c) と可塑剤とからなり、樹脂膜 D は、ポリビニルアルコールを炭素数 3 又は 4 のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が 4 モル%以下のポリビニルアセタール樹脂 (d) と可塑剤とからなる合わせガラス用中間膜を用いた合わせガラスが知られている（特開平 10-36146 号公報参照）。

【0006】 また、二種の可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜 E 及び F からなる少なくとも二層の積層樹脂膜であって、樹脂膜 E は、ポリビニルアルコールを炭素数 4～6 のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が 5～8 モル%のポリビニルアセタール樹脂 (e) 100 重量部と可塑剤 55～70 重量部とから

なり、樹脂膜Fは、ポリビニルアルコールを炭素数3又は4のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が4モル%以下のポリビニルアセタール樹脂(f)100重量部と可塑剤25〜55重量部とからなる合わせガラス用中間膜を用いた合わせガラスが知られている(特開平7-206483号公報参照)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の遮音性合わせガラス用中間膜及び合わせガラスによれば、透明性及び耐候性及び接着性がよく、しかも耐貫通性がよく、破損時にガラス破片が飛散しにくい等の合わせガラスに必要な基本的性能に優れ、しかもコインシデンス効果による遮音性の低下が防止され、遮音性能が改善される。

【0008】ところが、上記従来の遮音性合わせガラスは耐湿性が充分でない。すなわち、このような合わせガラスを水分や湿気の多い環境下で長期にわたり使用していると、ガラス板と中間膜との接着力が経時的に低下し、また周縁のガラス板と中間膜との界面から内方へ大気中の水分や湿気が侵入し、合わせガラスの周縁部が白化するという問題がある。

【0009】本発明は、上記の問題を解決するもので、その目的とするところは、透明性及び耐候性及び接着性がよく、しかも耐貫通性がよく、破損時にガラス破片が飛散しにくい等の合わせガラスに必要な基本的性能に優れ、しかも遮音性及び耐湿性に優れた合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1記載の発明では、二種の可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜A及びBからなる少なくとも二層の積層樹脂膜であって、樹脂膜Aは、ポリビニルアルコールを炭素数6〜10のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が4モル%以下のポリビニルアセタール樹脂(a)100重量部と可塑剤30〜60重量部とからなり、樹脂膜Bは、ポリビニルアルコールを炭素数3又は4のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が4モル%以下のポリビニルアセタール樹脂(b)100重量部と可塑剤30〜60重量部とからなる合わせガラス用中間膜において、上記樹脂膜Aのナトリウム濃度は20ppm以下であり、上記樹脂膜Bのナトリウム濃度は15ppm以下であることを特徴とする合わせガラス用中間膜が提供される。

【0011】また、請求項2記載の発明では、二種の可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜C及びDからなる少なくとも二層の積層樹脂膜であって、樹脂膜Cは、ポリビニルアルコールを炭素数4〜6のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が8〜30モル%のポリビニルアセタール樹脂(c)と可塑剤とからなり、樹脂膜Dは、ポリビニルアルコールを炭素数3又は4のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセ

テート成分が4モル%以下のポリビニルアセタール樹脂(d)と可塑剤とからなる合わせガラス用中間膜において、上記樹脂膜Cのナトリウム濃度は20ppm以下であり、上記樹脂膜Dのナトリウム濃度は15ppm以下であることを特徴とする合わせガラス用中間膜が提供される。

【0012】また、請求項3記載の発明では、二種の可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜E及びFからなる少なくとも二層の積層樹脂膜であって、樹脂膜Eは、ポリビニルアルコールを炭素数4〜6のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が5〜8モル%のポリビニルアセタール樹脂(e)100重量部と可塑剤55〜70重量部とからなり、樹脂膜Fは、ポリビニルアルコールを炭素数3又は4のアルデヒドでアセタール化して得られ、ビニルアセテート成分が4モル%以下のポリビニルアセタール樹脂(f)100重量部と可塑剤25〜55重量部とからなる合わせガラス用中間膜において、上記樹脂膜Eのナトリウム濃度は20ppm以下であり、上記樹脂膜Fのナトリウム濃度は15ppm以下であることを特徴とする合わせガラス用中間膜が提供される。

【0013】さらに、請求項4記載の発明では、少なくとも二枚の透明なガラス板の間に、上記請求項1〜3のいずれか1項に記載の合わせガラス用中間膜が挟着されていることを特徴とする合わせガラスが提供される。

【0014】本発明において、ポリビニルアセタール樹脂(a)、(b)、(c)、(d)、(e)及び(f)を製造するには、例えば、従来の技術として挙げた前記特開平4-254444号公報、特開平5-310449号公報、特開平10-36146号公報及び特開平7-206483号公報等に詳述された製造方法が採用される。但し、この場合、各樹脂中のナトリウム濃度を減少させるために、例えば、上記の製造方法で得られた粉末状のポリビニルアセタール樹脂を、例えば40〜60℃の温水を加えて攪拌しながら洗浄する新たな工程が追加される。

【0015】このようにして製造されたポリビニルアセタール樹脂(a)、(b)、(c)、(d)、(e)及び(f)を用い、これにそれぞれ所定量の可塑剤が配合され、これを押出法、カレンダー法、プレス法等によりシート状に成形して樹脂膜A、B、C、D、E及びFが製造される。そして、樹脂膜AとB、樹脂膜CとD、樹脂膜DとFが、それぞれ少なくとも二層の組み合わせで重ねられプレスにより積層される。なお、上記樹脂(a)、(b)、(c)、(d)、(e)及び(f)を用い、これ等の樹脂にそれぞれ所定量の可塑剤を混合し、これを多層押出法により、少なくとも二層の積層樹脂膜に一体成形することもできる。中間膜の膜厚は、合わせガラスとして必要な耐貫通性等を考慮して決められる。特に、0.2〜2mmとするのが好ましい。

【0016】この場合、積層樹脂膜は、一般に、樹脂膜A／樹脂膜B、樹脂膜B／樹脂膜A／樹脂膜B、樹脂膜C／樹脂膜D、樹脂膜D／樹脂膜C／樹脂膜D、樹脂膜E／樹脂膜F、樹脂膜F／樹脂膜E／樹脂膜Fのような積層構成とされるが、これらのみに限定されるものではない。

【0017】可塑剤としては、この種の間膜に用いられている公知の可塑剤、例えば、一塩基酸エステル、多塩基酸エステル等の有機系可塑剤や、有機リン酸系、有機亜リン酸系等のリン酸系可塑剤等が用いられる。

【0018】一塩基酸エステルの中では、例えば、トリエチレングリコールと、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプタン酸、n-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸(n-ノニル酸)、デシル酸などの有機酸との反応によって得られたグリコール系エステルが好ましい。その他、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールと上記の如き有機酸とのエステルも用いられる。

【0019】多塩基酸エステルとしては、例えば、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸等の有機酸と炭素数4～8の直鎖状又は分枝状アルコールとのエステルが好ましい。また、リン酸系可塑剤としては、トリブトキシエチルフォスフェート、イソデシルフェニルホスフェート、トリイソプロピルホスファイト等が好ましい。

【0020】特に、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルブチレート、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキサノエート、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキサノエート、トリエチレングリコール-ジ-n-オクタノエート、トリエチレングリコール-ジ-n-ヘプタノエート、テトラエチレングリコール-ジ-n-ヘプタノエート、その他ジブチルセバケート、2-エチルヘキシルアジペート、ジブチルカルビトールアジペート等が好適に用いられる。

【0021】また、必要に応じて、接着力調整剤をはじめ、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、着色剤など合わせガラス用中間膜に使用されている公知の添加剤を配合することができる。

【0022】接着力調整剤としては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、2-エチル酪酸、オクタン酸、2-エチルヘキシル酸、蔞酸、酪酸、安息香酸等の有機カルボン酸のカリウム塩やマグネシウム塩が用いられる。その他、塩酸、硝酸等の有機酸の金属塩も用いられる。

【0023】特に、上記のような有機カルボン酸のマグネシウム塩が好適である。このようなマグネシウム塩は、水分子を引き寄せることにより、ガラス板と中間膜との間の接着力の低下を抑えているものと考えられ、得られる合わせガラスの耐貫通性を良好なものとすることができる。また、これ等のマグネシウム塩は、中間膜中で凝集することなく膜表面に高濃度に分布するため、少量で接着力調整効果を示す。また、吸湿による合わせガ

ラスの周縁部の過度の白化を起こすこともない。

【0024】紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系のもの、例えば、チバガイギー社製のチヌビンP(商品名)、チヌビン320(商品名)、チヌビン326(商品名)、チヌビン328(商品名)等が用いられる。光安定剤としては、ヒンダードアミン系のもの、例えば、旭電化社製のアデカスタブLA-57(商品名)等が用いられる。酸化防止剤としては、フェノール系のもの、例えば、住友化学社製のスミライザーBHT(商品名)、チバガイギー社製のイルガノックス1010(商品名)等が用いられる。

【0025】しかして、請求項1記載の発明において、上記樹脂膜Aのナトリウム濃度は20ppm以下に設定され、上記樹脂膜Bのナトリウム濃度は15ppm以下に設定される。また、請求項2記載の発明において、上記樹脂膜Cのナトリウム濃度は20ppm以下に設定され、上記樹脂膜Dのナトリウム濃度は15ppm以下に設定される。また、請求項3記載の発明において、上記樹脂膜Eのナトリウム濃度は20ppm以下に設定され、上記樹脂膜Fのナトリウム濃度は15ppm以下に設定される。

【0026】ここで、樹脂膜A、B、C、D、E及びFのナトリウム濃度は、主にポリビニルアセタール樹脂(a)、(b)、(c)、(d)、(e)及び(f)のナトリウム濃度を減少させることにより減少させることができる。各樹脂中のナトリウム濃度を減少させるには、公知の製造方法で得られた粉末状の各ポリビニルアセタール樹脂を、例えば40～60℃の温水を加えて攪拌しながら洗浄する方法が好適に採用される。この操作は一回でもよく複数回繰り返して行ってもよい。

【0027】本発明者は、特に遮音性に優れた前記特開平4-254444号公報、特開平5-310449号公報、特開平10-36146号公報及び特開平7-206483号公報に記載の中間膜及び合わせガラスに着目し、高湿度下での合わせガラスの周縁部の白化を改善するために種々検討を行った。その結果、次のような知見を得た。

【0028】すなわち、ポリビニルアルコールのアセタール化反応において、粉粒状に析出沈殿するポリビニルアセタール樹脂は、残留する酸触媒を除去するために、水酸化ナトリウムや重炭酸ナトリウムなどのアルカリ中和剤により中和し、水洗、脱水、乾燥などの工程を経てポリビニルアセタール樹脂とされる。この場合、水酸化ナトリウムや重炭酸ナトリウム等のアルカリ中和剤が酸触媒と反応してナトリウム塩が生成するが、これ等のナトリウムや未反応のアルカリ中和剤が、ポリビニルアセタール樹脂の粒子中に取り込まれたり、粒子表面に付着する。また、原料のポリビニルアルコールにも、その合成に使用される水酸化ナトリウム等のアルカリ触媒に起因するナトリウム塩が含有されている。

【0029】このようなナトリウム塩や未反応のアルカリ中和剤は、公知の製造方法において水洗を十分に繰り返すことによりある程度は除去できるが、それでも樹脂の粒子中に取り込まれているナトリウム塩や未反応のアルカリ中和剤は、これを除去するのが難しい。そのため、このようなポリビニルアセタール樹脂を用いて得られる合わせガラス用中間膜は、上記金属成分の影響により、耐湿性が低下することを見出した。

【0030】そこで、ポリビニルアセタール樹脂中のナトリウム塩を除去するために、公知の製造方法で得られる粉末状のポリビニルアセタール樹脂を、40℃以上の温度、好ましくは40～60℃の温水を加えて攪拌しながら洗浄する新たな工程を付加することにより、ポリビニルアセタール樹脂中のナトリウム塩が効果的に除去されることを見出した。洗浄時の温度を40℃以上になると、樹脂粉粒体に残留している水溶性の金属成分が効率よく除去される。しかし、洗浄時の温度が60℃以上になると、スラリー中の樹脂が軟化して粉粒体同士が合着しやすくなり、安定した粒子径のものが得られないことがあり、しかも温度の上昇に伴ってナトリウム塩の除去が大幅に向上しないので、エネルギー的にも無駄となる。

【0031】そして、上記樹脂膜A、B、C、D、E及びFのナトリウム濃度が合わせガラスの周縁部の白化に大きく影響していることを見出し、各樹脂膜A、B、C、D、E及びFのナトリウム濃度を上記のように特定の濃度以下に減少させることにより、透明性や耐候性や接着性がよく、しかも耐貫通性がよく、破損時にガラス破片が飛散しにくい等の合わせガラスに必要な基本的性能に優れ、しかも遮音性及び耐湿性に優れ、合わせガラスの周縁部の白化を防止することがきることを見出した。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例及び比較例を示す。

(実施例1)

<樹脂(a)及び樹脂膜Aの調製>平均重合度1700、ケン化度98.9モル%のポリビニルアルコール193gを、純水2900gに加えて加熱溶解した。この溶液を28℃に温度調節し、35%の塩酸触媒201gとn-ヘキシルアルデヒド192gを加えて液温を2℃に下げてこの温度を保持して反応物を析出させた。

【0033】その後、反応系を30℃で5時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応のn-ヘキシルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を中和し、水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルアセタール樹脂(a)を得た。さらに、この白色粉末状の樹脂(a)を60℃の温水(樹脂100重量部に対し温水1000重量部)で30分間攪拌し、脱水、水洗及び乾燥を経て、最終の白色粉末状のポリビニルアセタール樹脂(a)を

得た。この樹脂(a)のアセタール化度は67.5モル%、ビニルアセテート成分は1.1モル%、残存ビニルアルコールは31.4モル%であった。

【0034】上記樹脂(a)100重量部と、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート50重量部と、酸化防止剤としてイルガノックス1010(商品名)0.2重量部及び紫外線吸収剤としてチバガイギー社製のチヌビンP(商品名)0.2重量部とを混合し、これをミキシングロールで充分に溶融混練した後、プレス成形機で150℃、30分間プレス成形して、厚さ0.20mmの樹脂膜Aを得た。

【0035】<樹脂(b)及び樹脂膜Bの調製>平均重合度1700、ケン化度98.9モル%のポリビニルアルコール190gを、純水2900gに加えて加熱溶解した。この溶液を20℃に温度調節し、35%の塩酸触媒201gとn-ブチルアルデヒド124gとを加えて液温を8℃に下げてこの温度を保持して反応物を析出させた。

【0036】その後、反応系を50℃で4時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応のn-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を中和し、水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルアセタール樹脂(b)を得た。さらに、この白色粉末状の樹脂(b)を60℃の温水(樹脂100重量部に対し温水1000重量部)で30分間攪拌し、脱水、水洗及び乾燥を経て、最終の白色粉末状のポリビニルアセタール樹脂(b)を得た。この樹脂(b)のアセタール化度は66.0モル%、ビニルアセテート成分は1.1モル%、残存ビニルアルコールは32.9モル%であった。

【0037】上記樹脂(b)100重量部と、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート40重量部と、酸化防止剤としてイルガノックス1010(商品名)0.2重量部及び紫外線吸収剤としてチバガイギー社製のチヌビンP(商品名)0.2重量部とを混合し、これをミキシングロールで充分に溶融混練した後、プレス成形機で150℃、30分間プレス成形して、厚さ0.20mmの樹脂膜Bを得た。

【0038】<中間膜及び合わせガラスの作製>上記樹脂膜A及びBを用い、これ等の樹脂膜を恒温高湿室で含水率が0.4～0.5重量%になるように調整し、これを樹脂膜B/樹脂膜A/樹脂膜Bの順に重ね合わせ、両側から透明なフロートガラス(縦30cm×横30cm×厚さ3mm)で挟み、これをゴムバッグ内に入れ20torrの真空度で20分間脱気した後、脱気したまま90℃のオーブンに移し、さらに90℃で30分間保持しつつ真空プレスした。

【0039】このようにして予備接着された合わせガラスを、エアー式オートクレーブ中で圧力13kg/cm²、温度140℃の条件で20分間本接着を行い、中間膜の作製と合わせガラスの作製とを同時に行った。

【0040】（実施例 2）樹脂（a）及び樹脂（b）の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を50℃に変更した。それ以外は実施例 1 と同様に行った。

【0041】（比較例 1）樹脂（b）の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を40℃に変更した。それ以外は実施例 1 と同様に行った。

【0042】（比較例 2）樹脂（a）の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を40℃に変更した。それ以外は実施例 1 と同様に行った。

【0043】（比較例 3）樹脂（a）及び樹脂（b）の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を40℃に変更した。それ以外は実施例 1 と同様に行った。

【0044】（比較例 4）樹脂（a）の調製において、60℃の温水による洗浄工程を行わなかった。それ以外は実施例 1 と同様に行った。

【0045】（比較例 5）樹脂（b）の調製において、60℃の温水による洗浄工程を行わなかった。それ以外は実施例 1 と同様に行った。

【0046】（比較例 6）樹脂（a）の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を40℃に変更し、樹脂（b）の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を50℃に変更した。それ以外は実施例 1 と同様に行った。

【0047】（実施例 3）

<樹脂（c）及び樹脂膜 C の調製> 平均重合度 1700、ケン化度 88.0 モル% のポリビニルアルコール 193 g を、純水 2900 g に加えて加熱溶解した。この溶液を 28℃ に温度調節し、35% の塩酸触媒 201 g と n-ブチルアルデヒド 192 g とを加えて液温を 2℃ に下げてこの温度を保持して反応物を析出させた。

【0048】その後、反応系を 30℃ で 5 時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応の n-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を中和し、水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルアセタール樹脂（c）を得た。さらに、この白色粉末状の樹脂（c）を 60℃ の温水（樹脂 100 重量部に対し温水 1000 重量部）で 30 分間攪拌し、脱水、水洗及び乾燥を経て、最終の白色粉末状のポリビニルアセタール樹脂（c）を得た。この樹脂（c）のアセタール化度は 60.0 モル%、ビニルアセテート成分は 12 モル%、残存ビニルアルコールは 28.0 モル% であった。

【0049】上記樹脂（c）100 重量部と、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 50 重量部と、酸化防止剤としてイルガノックス 1010（商品名）0.2 重量部及び紫外線吸収剤としてチバガイギー社製のチヌビン P（商品名）0.2 重量部とを混合し、これをミキシングロールで十分に熔融混練した後、プレス成形機で 150℃、30 分間プレス成形し

て、厚さ 0.20 mm の樹脂膜 C を得た。

【0050】<樹脂（d）及び樹脂膜 D の調製> 平均重合度 1700、ケン化度 98.9 モル% のポリビニルアルコール 193 g を、純水 2900 g に加えて加熱溶解した。この溶液を 20℃ に温度調節し、35% の塩酸触媒 201 g と n-ブチルアルデヒド 124 g を加えて液温を 8℃ に下げてこの温度を保持して反応物を析出させた。

【0051】その後、反応系を 50℃ で 4 時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応の n-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を中和し、水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルアセタール樹脂（d）を得た。さらに、この白色粉末状の樹脂（d）を

60℃ の温水（樹脂 100 重量部に対し温水 1000 重量部）で 30 分間攪拌し、脱水、水洗及び乾燥を経て、最終の白色粉末状のポリビニルアセタール樹脂（d）を得た。この樹脂（d）のアセタール化度は 66.0 モル%、ビニルアセテート成分は 1.1 モル%、残存ビニルアルコールは 32.9 モル% であった。

【0052】上記樹脂（d）100 重量部と、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート 40 重量部と、酸化防止剤としてイルガノックス 1010（商品名）0.2 重量部及び紫外線吸収剤としてチバガイギー社製のチヌビン P（商品名）0.2 重量部とを混合し、これをミキシングロールで十分に熔融混練した後、プレス成形機で 150℃、30 分間プレス成形して、厚さ 0.20 mm の樹脂膜 D を得た。

【0053】<中間膜及び合わせガラスの作製> 上記樹脂膜 C 及び D を用い、これ等の樹脂膜を恒温高湿度で含水率が 0.4~0.5 重量% になるように調整し、これを樹脂膜 D/樹脂膜 C/樹脂膜 D の順に重ね合わせ、両側から透明なフロートガラス（縦 30 cm×横 30 cm×厚さ 3 mm）で挟み、これをゴムバッグ内に入れ 20 torr の真空度で 20 分間脱気した後、脱気したまま 90℃ のオープンに移し、さらに 90℃ で 30 分間保持しつつ真空プレスした。

【0054】このようにして予備接着された合わせガラスを、エア式オートクレーブ中で圧力 13 kg/cm²、温度 140℃ の条件で 20 分間本接着を行い、中間膜の作製と合わせガラスの作製とを同時に行った。

【0055】（実施例 4）樹脂（c）及び樹脂（d）の調製において、60℃ の温水による洗浄工程の際の温水の温度を 50℃ に変更した。それ以外は実施例 3 と同様に行った。

【0056】（比較例 7）樹脂（d）の調製において、60℃ の温水による洗浄工程の際の温水の温度を 40℃ に変更した。それ以外は実施例 3 と同様に行った。

【0057】（比較例 8）樹脂（c）の調製において、60℃ の温水による洗浄工程の際の温水の温度を 40℃ に変更した。それ以外は実施例 3 と同様に行った。

【0058】(比較例9)樹脂(c)及び樹脂(d)の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を40℃に変更した。それ以外は実施例3と同様に行った。

【0059】(比較例10)樹脂(c)の調製において、60℃の温水による洗浄工程を行わなかった。それ以外は実施例3と同様に行った。

【0060】(比較例11)樹脂(d)の調製において、60℃の温水による洗浄工程を行わなかった。それ以外は実施例3と同様に行った。

【0061】(比較例12)樹脂(c)の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を40℃に変更し、樹脂(d)の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を50℃に変更した。それ以外は実施例3と同様に行った。

【0062】(比較例13)樹脂(c)の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を50℃に変更し、樹脂(d)の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を40℃に変更した。それ以外は実施例3と同様に行った。

【0063】(実施例5)＜樹脂(e)及び樹脂膜Eの調製＞平均重合度1700、ケン化度93.0モル%のポリビニルアルコール193gを、純水2900gに加えて加熱溶解した。この溶液を28℃に温度調節し、35%の塩酸触媒201gとn-ブチルアルデヒド192gとを加えて液温を2℃に下げてこの温度を保持して反応物を析出させた。

【0064】その後、反応系を30℃で5時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応のn-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を中和し、水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルアセタール樹脂(e)を得た。さらに、この白色粉末状の樹脂(e)を60℃の温水(樹脂100重量部に対し温水1000重量部)で30分間攪拌し、脱水、水洗及び乾燥を経て、最終の白色粉末状のポリビニルアセタール樹脂(e)を得た。この樹脂(e)のアセタール化度は63.0モル%、ビニルアセテート成分は7モル%、残存ビニルアルコールは30.0モル%であった。

【0065】上記樹脂(e)100重量部と、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート40重量部と、酸化防止剤としてイルガノックス1010(商品名)0.2重量部及び紫外線吸収剤としてチバガイギー社製のチヌビンP(商品名)0.2重量部とを混合し、これをミキシングロールで十分に溶融混練した後、プレス成形機で150℃、30分間プレス成形して、厚さ0.20mmの樹脂膜Eを得た。

【0066】＜樹脂(f)及び樹脂膜Fの調製＞平均重合度1700、ケン化度98.9モル%のポリビニルアルコール193gを、純水2900gに加えて加熱溶解した。この溶液を20℃に温度調節し、35%の塩酸触

媒201gとn-ブチルアルデヒド124gとを加えて液温を8℃に下げてこの温度を保持して反応物を析出させた。

【0067】その後、反応系を50℃で4時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応のn-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を中和し、水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルアセタール樹脂(f)を得た。さらに、この白色粉末状の樹脂(f)を60℃の温水(樹脂100重量部に対し温水 重量部)で30分間攪拌し、脱水、水洗及び乾燥を経て、最終の白色粉末状のポリビニルアセタール樹脂(f)を得た。この樹脂(f)のアセタール化度は66.0モル%、ビニルアセテート成分は1.1モル%、残存ビニルアルコールは32.9モル%であった。

【0068】上記樹脂(f)100重量部と、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート40重量部と、酸化防止剤としてイルガノックス1010(商品名)0.2重量部及び紫外線吸収剤としてチバガイギー社製のチヌビンP(商品名)0.2重量部とを混合し、これをミキシングロールで十分に溶融混練した後、プレス成形機で150℃、30分間プレス成形して、厚さ0.20mmの樹脂膜Fを得た。

【0069】＜中間膜及び合わせガラスの作製＞上記樹脂膜E及びFを用い、これ等の樹脂膜を恒温高湿室で含水率が0.4~0.5重量%になるように調整し、これを樹脂膜F/樹脂膜E/樹脂膜Fの順に重ね合わせ、両側から透明なフロートガラス(縦30cm×横30cm×厚さ3mm)で挟み、これをゴムバッグ内に入れ20torrの真空度で20分間脱気した後、脱気したまま90℃のオーブンに移し、さらに90℃で30分間保持しつつ真空プレスした。

【0070】このようにして予備接着された合わせガラスを、エアー式オートクレーブ中で圧力13kg/cm²、温度140℃の条件で20分間本接着を行い、中間膜の作製と合わせガラスの作製とを同時に行った。

【0071】(実施例6)樹脂(e)及び樹脂(f)の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を50℃に変更した。それ以外は実施例5と同様に行った。

【0072】(比較例14)樹脂(f)の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を40℃に変更した。それ以外は実施例5と同様に行った。

【0073】(比較例15)樹脂(e)の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を40℃に変更した。それ以外は実施例5と同様に行った。

【0074】(比較例16)樹脂(e)及び樹脂(f)の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を40℃に変更した。それ以外は実施例5と同様に行った。

【0075】(比較例17)樹脂(e)の調製におい

て、60℃の温水による洗浄工程を行わなかった。それ以外は実施例5と同様に行った。

【0076】（比較例18）樹脂（f）の調製において、60℃の温水による洗浄工程を行わなかった。それ以外は実施例5と同様に行った。

【0077】（比較例19）樹脂（e）の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を40℃に変更し、樹脂（f）の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を50℃に変更した。それ以外は実施例5と同様に行った。

【0078】（比較例20）樹脂（c）の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を50℃に変更し、樹脂（d）の調製において、60℃の温水による洗浄工程の際の温水の温度を40℃に変更した。それ以外は実施例5と同様に行った。

【0079】＜樹脂膜のナトリウム濃度の測定及び中間膜の耐湿性の評価＞上記各実施例及び各比較例で得られた各樹脂膜A、B、C、D、E及びFについて、樹脂膜のナトリウム元素含有量をIPC発光元素分析により定量した。IPC発光元素分析は、試料を硫酸と硝酸で加熱分解し、この分解物を超純水で定容した後、IPC-AES発光元素分析装置（日本ジャーレルアッシュ社製のICAP-575型）を用いたIPC-AES法で行った。その結果を表1～表3に示す。

【0080】また、上記各実施例及び各比較例で得られた中間膜の耐湿性を評価するために、各実施例及び各比較例で得られた合わせガラスを、温度80℃、相対湿度95%の条件で1週間保管し、その後合わせガラスを取り出し、端縁からの白化距離（mm）を測定した。その結果を表1～表3に示す。

【0081】

【表1】

	樹脂膜のナトリウム濃度		耐湿性	
	樹脂膜A	樹脂膜B	白化距離	判定
実施例1	14ppm	10ppm	0mm	◎
実施例2	20ppm	15ppm	0.5mm	○
比較例1	14ppm	34ppm	1.0mm	△
比較例2	29ppm	30ppm	1.0mm	△
比較例3	29ppm	34ppm	2.0mm	×
比較例4	53ppm	10ppm	2.5mm	×
比較例5	14ppm	50ppm	2.5mm	×
比較例6	29ppm	15ppm	1.0mm	△

【0082】

【表2】

	樹脂膜のナトリウム濃度		耐湿性	
	樹脂膜C	樹脂膜D	白化距離	判定
実施例3	15ppm	10ppm	0mm	◎
実施例4	20ppm	15ppm	0.5mm	○
比較例7	15ppm	35ppm	1.0mm	△
比較例8	30ppm	10ppm	1.0mm	△
比較例9	30ppm	35ppm	2.0mm	×
比較例10	50ppm	10ppm	2.5mm	×
比較例11	15ppm	50ppm	2.5mm	×
比較例12	30ppm	15ppm	1.0mm	△
比較例13	20ppm	20ppm	1.0mm	△

【0083】

【表3】

	樹脂膜のナトリウム濃度		耐湿性	
	樹脂膜E	樹脂膜F	白化距離	判定
実施例5	13ppm	9ppm	0mm	◎
実施例6	20ppm	15ppm	0.5mm	○
比較例14	13ppm	37ppm	1.0mm	△
比較例15	28ppm	9ppm	1.0mm	△
比較例16	28ppm	37ppm	2.0mm	×
比較例17	50ppm	9ppm	2.5mm	×
比較例18	13ppm	50ppm	2.5mm	×
比較例19	28ppm	15ppm	1.0mm	△
比較例20	20ppm	37ppm	1.0mm	△

【0084】

【発明の効果】上述の通り、本発明の合わせガラス用中間膜を用いた合わせガラスによれば、前述の特開平4-254444号公報、特開平5-310449号公報、特開平10-36146号公報及び特開平7-206483号公報に詳述されているように、透明性や耐候性や接着性がよく、しかも耐貫通性がよく、破損時にガラス破片が飛散しにくい等の合わせガラスに必要な基本的性能に優れ、しかも遮音性能が改善される。

【0085】さらに、本発明の合わせガラス用中間膜を用いた合わせガラスによれば、樹脂膜A、C、Eのナトリウム濃度を20ppm以下とし、樹脂膜B、D、Fのナトリウム濃度を15ppm以下とすることにより、耐湿性に優れ、ガラス板と中間膜との接着力の経時低下が改善され、合わせガラスの周縁部の白化を少なくすることができる。

【００８６】したがって、本発明の合わせガラス用中間膜及び合わせガラスは、特に、高い遮音性能及び耐湿性

が要求される建築物の窓ガラス等に好適に使用される。

THIS PAGE BLANK (USPTO)